



## **TestQual, S.L.** **(Servicios de Intercomparación)**

*Pol. Industrial Oeste  
Av. Principal, Parcela 21/1  
CP 30169, San Ginés, Murcia  
Teléfono: 868 949 486 / 676 367 555*



*Las actividades marcadas con un asterisco (\*) no están amparadas por la acreditación de ENAC*

# **PROTOCOLO TestQual 128** **Clorato, Perclorato, compuestos** **cuaternarios de Amonio,** **Paraquat y Diquat (\*)** **en Rúcula (selvática)**

## 1. INTRODUCCIÓN

Este documento describe el protocolo correspondiente al ensayo de aptitud **TestQual 128**, correspondiente al análisis de **clorato, perclorato, compuestos cuaternarios de Amonio (\*) (QAC), diquat (\*) y paraquat (\*)** en Rúcula (*selvática*).

TestQual, S.L. se compromete a mantener la confidencialidad en el manejo de la información de cada laboratorio participante desde el inicio del ejercicio.

## 2. OBJETIVO

El objetivo del ensayo de aptitud **TestQual 128** es evaluar la competencia técnica de los laboratorios participantes y a partir del informe que se genera proveer información sobre la calidad y ayudar a controlar y detectar errores en los resultados o métodos de análisis, así como facilitar el seguimiento del desempeño del laboratorio a lo largo del tiempo para los parámetros propuestos para el ejercicio.

## 3. CALENDARIO

La siguiente tabla muestra el programa para el ejercicio de intercomparación:

FECHA	ACTIVIDAD	DIRIGIDO POR
<b>22/05/20 (Semana 21)</b>	Fecha límite para el envío de solicitudes	Participantes
<b>26/05/20 (Semana 22)</b>	Fecha límite para el envío de las muestras objeto de ensayo	TestQual
<b>18/J06/20 (Semana 25)</b>	Fecha límite para el envío de los resultados	Participantes
26/06/20 (Semana 26)	Envío del Informe Final	TestQual

Las fechas de este calendario pueden verse alteradas ligeramente en función del desarrollo de los ejercicios. En cualquier caso, cualquier modificación será anunciada con antelación en nuestra página Web [www.testqual.com](http://www.testqual.com).

El coordinador de este programa de intercomparación será José Pedro Navarro, cualquier duda relacionada con el desarrollo del mismo podrá ser consultada a través del correo electrónico [jpnavarro@testqual.com](mailto:jpnavarro@testqual.com).

## 4. SOLICITUD DE PARTICIPACIÓN (FORMULARIO DE INSCRIPCIÓN)

### CLIENTE NUEVO

Si su laboratorio no ha participado antes en un ejercicio de intercomparación de TestQual deberán registrarse en nuestra página web en el apartado de Nuevo Usuario.

Una vez hayan completado y enviado el formulario de registro deberán esperar la activación de su cuenta por parte del administrador de la página web.

En aquellos casos en los que sea necesaria alguna información adicional se pondrá en contacto con usted alguien del equipo de TestQual mediante correo electrónico o el teléfono que se facilitara durante el registro.

Si tienen cualquier consulta o si tienen una urgencia podrán contactar con el equipo TestQual mediante el apartado de Contacto de nuestra página web, donde también encontrarán un

teléfono de atención y correos electrónicos que TestQual pone a su disposición para cualquier consulta que pueda tener.

Para laboratorios que requieran más de un contacto por cuenta o aquellos que se vean en una situación distinta a la contemplada en este protocolo deberán comunicarlo a través del apartado de contacto anteriormente mencionado para ser instruidos respecto a cómo proceder con las inscripciones.

## PROCESO DE INSCRIPCIÓN

Para inscribirse en este ejercicio se deberá realizar a través de la página web de TestQual.

En el apartado de Ejercicios se deberá seleccionar el ejercicio al que se desee inscribir, se accederá a la página del ejercicio donde podrá encontrar información general del mismo, el protocolo aquí presente y haciendo clic en el enlace del apartado Solicitud de Participación se iniciará el FORMULARIO DE INSCRIPCIÓN, las inscripciones se deberán enviar ANTES de la fecha indicada en el calendario.

Durante la inscripción se deberá indicar los LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN de los plaguicidas que se vayan a estudiar. Aquellos parámetros que se dejen como NO ANALIZADOS (NA) no aparecerán en el formulario de envío de resultados y no se podrá reportar sus resultados mediante la web.

Para participar no es necesario analizar todos los compuestos contemplados para el ejercicio. El precio de participación será el mismo independientemente del número de parámetros analizados.

Una vez enviada su solicitud, en la mayor brevedad posible, ésta será revisada por el administrador de la página web y tras ser aceptada recibirá por correo electrónico el código con el que participará a lo largo del ejercicio. Dicho código sólo será conocido únicamente por el organizador, y será considerado confidencial durante todo momento.

Cada laboratorio podrá participar sólo una vez por ejercicio, no aceptándose la posibilidad de que un único laboratorio participante, lo haga en más de una participación.

Los laboratorios solicitantes serán aceptados como participantes en función de los límites de cuantificación de los analitos que analice y a su situación geográfica, para que la logística permita el envío de la muestra sin deterioro.

Una vez aceptada su solicitud, el laboratorio participante recibirá por correo electrónico un código con el que participará a lo largo del ejercicio. Dicho código sólo será conocido por el organizador, y será considerado confidencial durante todo el ejercicio.

En base a la experiencia de TestQual organizando ensayos de aptitud, se puede prever que el número final de participantes será en torno a 15, siendo 11 participantes el número mínimo para que tenga lugar el ensayo.

## 5. MATERIAL OBJETO DE ENSAYO

El ensayo de aptitud **TestQual 128** consiste en el análisis de **clorato, perclorato y compuestos cuaternarios de Amonio (\*) , diquat (\*) y paraquat (\*)** en Rúcula (*selvática*). El material es adquirido en un comercio especializado de Murcia y analizado por un laboratorio subcontratado acreditado por la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 en vigor.

El material de ensayo tratado se congela con N<sub>2</sub> líquido para facilitar su trituración y homogeneización y se almacena en congelador a <-20°C.

Una vez preparadas las muestras, antes de realizar la distribución a los participantes inscritos en el ejercicio, se comprueba homogeneidad de las mismas mediante el análisis por duplicado (en condiciones de repetitividad) de 10 muestras escogidas al azar, manteniendo en todo momento la cadena de frío.

La estabilidad de las muestras a lo largo de todo el ejercicio se comprueba mediante el análisis, también por duplicado, de dos muestras más: una durante el transcurrir del ejercicio, y otra una vez todos los laboratorios han entregado sus resultados.

## 6. ENVIO DEL MATERIAL DE ENSAYO

El envío de los objetos de ensayo se llevará a cabo en durante las fechas señaladas en el calendario y serán enviados a la dirección de envío introducida al registrarse en la web y que puede ser modificada en el área de cliente. Las fechas concretas de envío a cada laboratorio podrán distanciarse como máximo una semana por motivos de necesidades de transporte y recepción. Cualquier modificación del calendario previsto será anunciada con antelación en la página Web de TestQual.

Este ejercicio consistirá en una única ronda, en la que se enviarán aproximadamente **200 g** de objeto de ensayo y una muestra de blanco, libre de los analitos del ejercicio. Las muestras se enviarán mediante un servicio subcontratado de mensajería urgente (MRW, S.A.; DHL, S.A. o TNT, S.A. según el destino). El material será enviado en embalajes aislantes de manera que aseguren el mantenimiento de la cadena de frío desde que se realiza el envío hasta que las recibe el laboratorio participante; este tiempo de tránsito será de 1, 2 o 3 días en función de la localización del laboratorio de destino, por lo que se usarán las cajas necesarias en función de este tiempo de tránsito. Estos embalajes contendrán o bien acumuladores de frío o bien nieve carbónica para asegurar el mantenimiento de la temperatura.

Los costes del envío de la muestra no están incluidos en el precio de participación mostrado en la página web. Para obtener una aproximación de este coste puede contactar con el equipo de TestQual.

Podrá recibirse una segunda unidad de muestra si se justifica que la recepción de la muestra no ha sido correcta (si se ha roto la cadena de frío, roto el envase, etc.). Para ello, deberá indicar tal circunstancia al organizador en un plazo no superior a dos días hábiles desde la recepción de la muestra.

Junto al paquete y el albarán del envío TestQual adjunta un documento con instrucciones adicionales respecto al almacenamiento y si procede alguna indicación respecto a cómo proceder con el análisis, es muy recomendable que se lean detenidamente y se sigan las indicaciones facilitadas, ya que aseguran que las muestras se han conservado correctamente y puede que facilite la correcta comparación de resultados.

En caso de necesitar otra copia de dichas instrucciones adicionales puede solicitarla a través de cualquiera de los medios que TestQual pone a su disposición, podrá encontrar nuestros datos de contacto más abajo.

## 7. RANGO DE CONCENTRACIONES, SIGMA OBJETIVO Y ANALITOS PRESENTES EN LA MUESTRA

Para este ejercicio, cualquiera de los analitos objetos de estudio presente en el material estará en una concentración superior a **10 µg/Kg**.

El sigma objetivo ( $\hat{\sigma}$ ) aplicable a este ensayo será del **25% del valor asignado**. Este valor fue fijado previamente por la organización, basándose en la amplia experiencia de TestQual organizando

ejercicios de intercomparación de residuos de plaguicidas polares, cuyo procedimiento de ensayo es similar al ensayo que ocupa este ejercicio.

De acuerdo con los límites de cuantificación introducidos durante la inscripción cada laboratorio participante deberá informar el resultado de los siguientes parámetros que hayan sido analizados:

Clorato	Perclorato	BAC C10 (*)	BAC C12 (*)	BAC C14 (*)
BAC C16 (*)	DDAC C8 (*)	DDAC C10 (*)	DDAC C12 (*)	<i>Paraquat (*)</i>
<i>Diquat y sus sales (*)</i>				

## 8. EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Cada laboratorio participante deberá analizar la muestra recibida siguiendo sus procedimientos habituales, y completar el formulario **RESULTADOS** que encontrará en su área privada de la página web [www.testqual.com](http://www.testqual.com) con un único valor para cada analito.

Los resultados deberán ser expresados en  $\mu\text{g/Kg}$ , siendo elección del participante el número de cifras significativas aportadas para cada resultado.

Al introducir vía Web el resultado del análisis, se deberá introducir una serie de información sobre el procedimiento analítico utilizado para la determinación analítica.

El organizador deberá recibir los resultados y métodos en la fecha señalada en el calendario.

## 9. ESTADÍSTICA

La sistemática seguida por TestQual para evaluar estadísticamente los resultados informados por los laboratorios participantes será la siguiente:

En primer lugar, se han de descartar aquellos valores considerados **aberrantes** utilizando las indicaciones del Protocolo Harmonizado de la IUPAC, según el cual se consideran aberrantes los resultados que se diferencian en más de un  $\pm 50\%$  de la **mediana** de todos los resultados informados por los participantes.

Una vez recibidos todos los resultados, TestQual evalúa la unimodalidad de los resultados mediante el test de Kernel, explicándose en el informe final el procedimiento a seguir en el caso de que se aprecie más de una distribución.

El cálculo del **valor asignado (X)** se determina mediante la media robusta de los resultados considerados como válidos para el cálculo estadístico (es decir, tras la eliminación de los valores aberrantes), según la norma ISO 13528 en vigor.

La **incertidumbre estándar ( $u_x$ )** se calcula mediante estadística robusta a partir de la siguiente fórmula:

$$u_x = (s^*/\sqrt{p})$$

siendo  $s^*$  la desviación estándar robusta de los resultados y  $p$  el número de resultados considerados como válidos.

Para que la incertidumbre del valor asignado pueda ser despreciada debe de cumplirse la condición:

$$u_x \leq 0,3 \hat{\sigma}$$

En el caso de que no se cumpliera esta relación, se informará a los participantes del ensayo por medio del informe final que no se puede despreciar la incertidumbre del valor asignado.

La **desviación estándar para la evaluación del desempeño**, también llamada **desviación estándar objetivo**, ( $\hat{\sigma}$ ) se obtiene de la fórmula:

$$\hat{\sigma} = b_i \cdot X$$

siendo  $b_i = \%_{DSRA} / 100$ , donde  $\%_{DSRA}$  es la desviación estándar relativa asignada.

En este caso, la desviación estándar relativa asignada es del **25%**. Este valor ha sido fijado por TestQual en base a su experiencia en ejercicios similares.

La **evaluación del desempeño** de los laboratorios participantes se realiza de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en el apartado de referencias bibliográficas de este informe.

El criterio utilizado es el parámetro **z-score**, definido de la siguiente manera:

$$z = (x_i - X) / \hat{\sigma}$$

Donde  $x_i$  es el valor dado por cada laboratorio,  $X$  es el valor asignado y  $\hat{\sigma}$  es la desviación estándar objetivo del ejercicio, para cada uno de los analitos.

El valor de z-score podrá ser interpretado como se muestra:

	$ z  \leq 2$	Satisfactorio
$2 <$	$ z  \leq 3$	Cuestionable
	$ z  > 3$	Insatisfactorio

**Falsos negativos:** son analitos presentes en la muestra por encima del límite de cuantificación del ejercicio establecido previamente por TestQual, S.L. (**10 µg/Kg para clorato y perclorato. 20 µg/kg para los QAC (\*), diquat(\*) y paraquat(\*)**), que no han sido informados como detectados por el laboratorio participante. A estos resultados se les calcula un valor de z-score derivado de asignarle a dicho laboratorio un resultado equivalente al límite de cuantificación del propio laboratorio para el analito en cuestión dividido entre 2.

**Falsos positivos:** son analitos informados por el laboratorio participante por encima del límite de cuantificación establecido por TestQual para este ejercicio (**10 µg/Kg para clorato y perclorato. 20 µg/kg para los QAC (\*), diquat(\*) y paraquat(\*)**), que no han sido utilizados en la preparación de la muestra ni detectados por el laboratorio colaborador de TestQual, S.L. encargado de realizar los análisis previos. Serán informados en el Informe Final.

**Test de homogeneidad:** una vez preparadas las muestras objeto de ensayo, se escogerán 10 de ellas de forma aleatoria y se enviarán a analizar por duplicado y en condiciones de repetibilidad, a nuestro laboratorio colaborador. Una vez recibidos los resultados, se realizará un estudio estadístico de acuerdo con el Protocolo Harmonizado publicado por la IUPAC.

El criterio de aceptación para asegurar que las muestras son homogéneas para el ejercicio de intercomparación fue que  $S_{sam}^2 < c$ , donde  $S_{sam}$  es la desviación estándar entre las muestras:

$$S_{sam}^2 = \frac{\left(\frac{V_s}{2} - S_{an}\right)}{2}$$

Siendo  $V_s$  la varianza de las  $S_i$  y por otra parte  $S_{an}$  es la desviación estándar analítica experimental estimada:

$$V_s = \sum \frac{(S_i - \bar{S})^2}{(m - 1)} \qquad S_{an}^2 = \frac{\sum D_i}{2m}$$

$S_i$  se obtiene de sumar ambos resultados de los duplicados para una misma muestra, mientras que  $D_i$  es el resultado de restarlos,  $m$  es el número de muestras empleadas para comprobar la homogeneidad (10 muestras) y  $\bar{S}$  es la media de todas las  $S_i$ :

$$\bar{S} = \left(\frac{1}{m}\right) \sum S_i$$

Por otro lado, el valor crítico para comprobar la homogeneidad  $c$  se calcula como:

$$c = F_1 \cdot \sigma_{all}^2 + F_2 \cdot S_{an}^2$$

siendo,  $F_1$  y  $F_2$  constantes de valor 1.88 y 1.01, respectivamente, para 10 muestras.  $S_{an}$  se obtiene igual que se ha obtenido previamente y  $\sigma_{all}^2$ :

$$\sigma_{all}^2 = (0,3 \hat{\sigma})^2$$

donde  $\hat{\sigma}$  es la desviación estándar para la evaluación de la aptitud:

$$\hat{\sigma} = 0,25 \cdot \bar{X}$$

donde,  $\bar{X}$  es la media de los 20 valores de la homogeneidad.

Si finalmente se cumple que  $S_{sam}^2 < c$  entonces el lote de muestras preparadas se considerarán homogéneas entre ellas.

**Test de estabilidad:** una vez preparadas las muestras objeto de ensayo, se separan 3 de ellas al azar, que se enviarán a analizar por duplicado a nuestro laboratorio colaborador antes, durante, y después de la realización del ejercicio (una vez todos los laboratorios han enviado sus resultados). El criterio de aceptación para asegurar que las muestras han sido estables durante todo el tiempo que ha durado el ejercicio es el siguiente:

$$|(X_{t1} - X_{t2}) / X_{t1}| \cdot 100 \leq 10\%$$

$$|(X_{t1} - X_{t3}) / X_{t1}| \cdot 100 \leq 10\%$$

siendo  $|(X_{t1} - X_{tn}) / X_{t1}|$  la diferencia entre las medias de las muestras analizadas antes, durante, y al final del ejercicio.

## 10. INFORME DE EVALUACIÓN

Una vez recibidos y evaluados estadísticamente todos los resultados de los laboratorios participantes, TestQual, S.L. emitirá un informe final que resuma y evalúe la participación de cada laboratorio.

Este informe final será recibido por los laboratorios vía e-mail en formato pdf, aunque también podrá ser descargado por cada participante en su área privada de la página web

[www.testqual.com](http://www.testqual.com) Si lo desea, el laboratorio participante podrá solicitar su recepción en formato papel en la dirección indicada en su solicitud.

En el caso de que algún participante desee apelar contra la evaluación del desempeño del programa de intercomparación, debe enviar por escrito su apelación a [jpnavarro@testqual.com](mailto:jpnavarro@testqual.com) explicando las razones de la misma.

## 11. CONTACTO

TestQual pone a su disposición cualquier de los siguientes medios para contactar con nuestro equipo:

Web:	<a href="http://www.testqual.com/contacto/">http://www.testqual.com/contacto/</a>
Email:	<a href="mailto:jpnavarro@testqual.com">jpnavarro@testqual.com</a>
Teléfono oficina	868 94 94 86
Teléfono móvil:	676 367 555

## 12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Nuestros ejercicios están basados en las normas siguientes:

UNE-EN ISO/IEC 17043, que regula los requisitos que exigidos a un organizador para la correcta preparación y desarrollo de los programas de intercomparación.

ISO13528:2015, normativa que describe los métodos estadísticos para aplicar en ensayos de intercomparación.

THE INTERNATIONAL HARMONIZED PROTOCOL FOR THE PROFICIENCY TESTING OF ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORIES, documento IUPAC que recoge la sistemática seguida en los ensayos de homogeneidad.